

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088672

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

---

(51)Int.Cl.

D21C 9/16

---

(21)Application number : 2000-265522

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 01.09.2000

(72)Inventor : OOUCHI AKIHIKO

---

(30)Priority

Priority number : 2000183859 Priority date : 20.06.2000 Priority country : JP

---

(54) METHOD FOR BLEACHING PULP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for bleaching a pulp, needing no treatment at a high temperature for a long time, exhibiting a small environmental load and a high operational safety, capable of reducing the discharge of carbon dioxide and friendly to the environment.

SOLUTION: This method for bleaching the pulp is provided by using an organic peroxide expressed by the general formula: ROOR' as an oxidizing agent and also irradiating an ultraviolet or visible light.

---

### LEGAL STATUS

Date of request for examination] 01.09.2000

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3368336

Date of registration] 15.11.2002

Number of appeal against examiner's decision of

earching PAJ

ejection]

Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88672

(P2002-88672A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int. CL<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

D 2 1 C 9/16

D 2 1 C 9/16

4 L 0 5 5

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-265522(P2000-265522)

(22) 出願日 平成12年9月1日 (2000.9.1)

(31) 優先権主張番号 特願2000-183859(P2000-183859)

(32) 優先日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 大内 秋比古

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4L055 A009 B819 B830 FA20 FA22

(54) 【発明の名称】 パルプ漂白方法

(57) 【要約】

【課題】 高温及び長時間の処理を必要とせず、環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、しかも二酸化炭素排出の削減が可能で環境に優しいパルプの漂白方法を提供する。

【解決手段】 酸化剤として、一般式(1) :  $\text{R-O-O-R'}$  で示される有機過酸化物を用いると共に紫外・可視光を照射する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗パルプに、下記一般式(1)で示される酸化剤の存在下、紫外・可視光を照射することを特徴とするパルプの漂白方法。



(Rは、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ホルミル基又は水素を、R<sup>・</sup>は、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基又はホルミル基を表す。)

【請求項2】 紫外・可視光が紫外・可視レーザー光であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パルプの漂白方法に関し、更に詳しくは酸化剤を用いるパルプ漂白法の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 木材中の純粋な繊維は、通常、無色であるが、木材等を加工することにより得られる粗パルプには種々の不純物が含まれるために着色している。これを白色度の高い紙の原料とするためには、着色不純物を薬剤などにより分解、又は無色化する漂白工程を必要とする。

【0003】 従来、このような漂白薬剤としては、塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素等が用いられているが、ハロゲン原子を含む薬剤は環境に対する負荷が大きく、また人体に対する危険性も大きいので、操業安全性に問題があり、また、これらの漂白過程は多くの場合に高温で行われるので、大量のエネルギーを要する多消費型プロセスであり、その為に多量の二酸化炭素の放出を伴うという難点も包含している。

【0004】 これらの問題点を解決するために、過酸化水素等の酸化剤を用いる方法が報告されている。更に、該過酸化水素を用いる方法において、通常の可視・紫外光を照射する方法も提案されている(例えば、Koplik, M.; Mlichovsky, M. "Photochemical bleaching of paper webs", Cellul. Chem. Technol., 32, 349 (1998); Ruoninen, R.; Machado, A. F. H.; Da S. P. D.; G

問題点を克服するためになされたものであって、高温及び長時間の処理を必要とせず、また環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、しかも二酸化炭素排出の削減が可能で環境に優しいパルプの漂白方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる従来技術の難点を解消するために鋭意検討した結果、特定の酸化剤と有機光化学的反応を組み合わせる方法が有効であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち本発明によれば、第一に、粗パルプに、下記一般式(1)で示される酸化剤の存在下、紫外・可視光を照射することを特徴とするパルプの漂白方法が提供される。



(Rは、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ホルミル基又は水素を、R<sup>・</sup>は、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基又はホルミル基を表す。)

第二に、第一の方法において、紫外・可視光が紫外・可視レーザー光であることを特徴とするパルプの漂白方法が提供される。

【0008】 すなわち、本発明方法は、パルプに含まれている着色物質、たとえばリグニン由来の芳香環や多重結合から成るπ電子共役系有機化合物が、紫外・可視光照射により基底状態から励起状態への電子励起が起こり、その結果、より活性な性質を有する状態に転じ、そのことにより酸化剤との反応性が高まり該着色物質の分解反応若しくは無色化反応が促進される現象、あるいは、その逆に該紫外・可視光照射により酸化剤、又は酸化剤/溶媒がより活性な物質に転じ、そのことにより着色物質との反応性が向上し、該着色物質の分解若しくは無色化反応が増大する現象を巧みに利用したものである。

【0009】 従来の、酸化剤と通常の紫外・可視光を用いる漂白方法においては、過酸化水素の紫外・可視光照射による光化学反応過程により生じたヒドロキシラジカルが、該着色物質と反応して該着色物質の分解若しくは

ことにより解決したものである。すなわち、これらの酸化剤は、従来から用いられている過酸化水素と比べてその紫外・可視領域のモル吸光係数が非常に大きいために、過酸化水素と比べて該着色物質の分解若しくは無色化反応を起こすために必要な光化学的に発生するヒドロキシラジカル、或いはアルコキシラジカルの濃度を高くすることが可能となる為に、これらの有機過酸化物を用いると着色物質との反応性が向上し、該着色物質の分解若しくは無色化反応を著しく高めることができる。本発明で用いる酸化剤は前記一般式(1)で示される。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、それらの置換体、等が、アルキルカルボニル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピオニルカルボニル基、それらの置換体、等が、アリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、ビフェニルカルボニル基、それらの置換体、等が、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、それらの置換体、等が、アリーロキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ビフェノキシカルボニル基、それらの置換体、等が挙げられる。これらの酸化剤の具体例としては、例えば、過安息香酸及びその誘導体、過酢酸、過樟酸等の過酸、それら過酸のエステル類、過炭酸及びそのエステル類、等の有機過酸化物が挙げられる。本発明で好ましく使用される酸化剤は、過安息香酸及びその誘導体である。

【0011】また、本発明において、紫外・可視光として、紫外・可視レーザー光を選定すると、該着色物質の分解若しくは無色化反応を行うために必要なヒドロキシラジカルの濃度を高くすることが可能となり、通常の紫外・可視光を照射した場合に比べ該反応が著しく高速化されることから、その漂白時間に要する時間や漂白温度の低減化が達成でき、更には、環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、しかも二酸化炭素排出の削減が可能で環境に優しいといった顕著な作用効果を呈する。更に、通常の紫外・可視光照射による光化学的ヒドロキシラジカル生成は一光子過程のみによるものであるのに対し、レーザー光を用いると、一光子過程の他に多光子過程によるヒドロキシラジカル生成の可能性も高くなる為

溶解させて使用することが望ましい。このような溶媒としては、水、アルコール類、鎖状または環状のアルカン類、エーテル類等の単独溶媒あるいはこれらの混合溶媒が挙げられるが、酸化剤を溶解又は分散する溶媒、或いは混合溶媒であればその種類に限定されない。酸化剤の使用量は特に制限はないが、好ましくは溶媒に対する酸化剤の飽和濃度以下であれば良く、より好ましくは0.1~20重量%とするのが適当である。

【0014】本発明における紫外・可視光照射における光照射波長に特に制限は無いが、波長が180~800nm、好ましくは180~400nm程度のものを用いることが望ましい。また、本発明における紫外・可視光照射における光照射強度にも特に制限は無いが、連続光は0.1mW~10kW/cm<sup>2</sup>、パルス光では0.1mJ/パルス・cm<sup>2</sup>~1kJ/パルス・cm<sup>2</sup>が適している。紫外・可視レーザー光源としては特に制限はなく、またレーザー光はパルス光でも連続照射光でもよいが、エキシマレーザー(ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザー、XeFエキシマレーザー等)、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、YAGレーザーの第2、及び第3高調波等が好ましく使用される。

【0015】光照射温度にも特に制限は無く、用いた溶媒の凝固点以上、沸点以下であればよいが、好ましくは-80℃~100℃、より好ましくは0~40℃である。光照射時間は、原料バルブの着色度、酸化剤あるいは溶媒の種類やその濃度更には、照射紫外・可視光の種類や光強度等を考慮することにより適宜定められるが、通常、1秒~30分もあれば充分である。

【0016】本発明方法は、粗バルブと酸化剤を接触させた所に紫外・可視光を照射すればよく、特にその実施の態様に制限はない。好ましい実施の態様としては、例えば、原料バルブを、酸化剤を含む紫外・可視光を透過する溶媒に、分散、溶解した後、紫外・可視光を照射する方法、原料バルブをシート状、或いは薄片状に成型した後、これを上記の酸化剤を含む溶媒に含浸、あるいは含浸させた後、紫外・可視光を照射する方法等が挙げられる。

【0017】

【実施例】次に実施例に基づき、本発明を更に詳細に説

る、-26であった。

#### 【0019】実施例2

実施例1において、400mJ/パルス、5Hzのクリプトンフッ素エキシマレーザーに代えて、Toshiba UV-25フィルターを装着した500Wのキセノンランプを1分間照射した以外は実施例1と同様の操作を行った。漂白後のパルプの白色度(JIS Z 8715)は、-35であった。

#### 【0020】比較例1

粗パルプ約0.11g(乾燥量)を30mlの水に分散させ、この分散液を濾過した後、濾過物を直径約2.5cmの円盤状にし、乾燥後、該パルプの白色度(JIS Z 8715)を拡散反射装置の付いた紫外可視分光光度計により測定したところ、-55であった。

#### 【0021】比較例2

粗パルプ約0.11g(乾燥量)粗パルプ約0.11g(乾燥量)を30mlの6%過酸化水素水溶液に分散させ、この分散液にToshiba UV-25フィルターを装着した500Wのキセノンランプを1分間照射した。この分散液を濾過し、引き続き濾過物を水で洗滌した。洗滌後の濾過物を直径約2.5cmの円盤状にし、乾燥後、該パルプの白色度(JIS Z 871

5)を拡散反射装置の付いた紫外可視分光光度計により測定したところ、-40であった。

#### 【0022】

【発明の効果】従来の、酸化剤と通常の紫外・可視光を用いる漂白方法は、過酸化水素の紫外可視領域のモル吸光係数が通常の芳香族化合物や共役系を有する有機化合物と比べて極端に小さいので、光化学的に発生するヒドロキシラジカルの濃度は低いものでしかないことから、ハロゲン系薬剤漂白法と比べて十分な漂白効果が得られない。処理時間が長い、高温処理を要する、などといった問題点を包含していたが、本発明においては、酸化剤として、前記一般式(1)で示される特有な酸化剤を用いたことから、該着色物質の分解若しくは無色化反応を行うために必要なヒドロキシラジカルの濃度を高くすることが可能となるため、上記着色物質の分解反応や無色化反応が促進され、従来の過酸化水素と光照射を利用した場合に比べその漂白時間に要する時間や漂白温度の低減化が達成できる。また、本発明は、更には、環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、しかも二酸化炭素排出の削減が可能で環境に優しいといった顕著な作用効果を呈する。